

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 392 933

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 78 12939

(54)

Procédé de filtration de zéolites.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 01 B 33/28.

(22)

Date de dépôt ..... 2 mai 1978, à 15 h 22 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne  
le 30 avril 1977, n. P 27 19 425.8 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 52 du 29-12-1978.

(71)

Déposant : Société dite : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Société par actions,  
résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention concerne un procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques de zéolites humides extraits par lavage, en particulier sous la forme sodique. Les zéolites, qui sont des silicates d'aluminium, peuvent être  
5 utilisés, entre autres, comme tamis moléculaires, comme adoucisseurs d'eau et comme matières de départ pour la préparation de catalyseurs de craquage ("cracking").

On obtient en général les zéolites par cristallisation hydrothermique de mélanges aqueux de synthèse contenant  
10 de l'oxyde de sodium, du bioxyde de silicium et de l'oxyde d'aluminium. Le plus souvent on part d'hydroxyde d'aluminium, d'une lessive de soude caustique et de silicate de sodium, toutefois on connaît aussi des procédés qui partent de kaolin et d'une lessive de soude.

En général, la synthèse se fait de la manière  
15 suivante : on commence par préparer, en mélangeant une solution d'aluminate de sodium avec une solution de silicate de sodium, un précipité amorphe, puis on laisse cristalliser celui-ci pour qu'il donne le zéolite en prolongeant le contact avec la  
20 liqueur-mère à une température de 50 à 105°C. La cristallisation terminée, on sépare par filtration le zéolite de la liqueur-mère très alcaline et on lave le tourteau de filtration avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage qui s'écoule, en équilibre avec le zéolite, ait un pH d'environ 9 à 12 (voir le deuxième  
25 fascicule publié de la demande de brevet de la R.F.A. N° 1.038.017, colonne 3). Des pH entre 10 et 11 sont particulièrement avantageux. Après le lavage, on sèche le zéolite.

Ces derniers temps, des zéolites en très fines  
30 particules ont acquis de l'importance depuis qu'on a reconnu la nécessité d'utiliser des produits en fines particules en tant que succédanés des phosphates dans des détergents. Toutefois, on se heurte à des difficultés lors de la synthèse et de la filtration ultérieure de tels zéolites, difficultés qui sont dues justement à la fine granularité et, de plus,  
35 aux propriétés thixotropiques du tourteau de filtration. Même de faibles forces de gravité agissant sur le tourteau de filtration provoquent sa fluidification. Ce comportement du tourteau de filtration est particulièrement prononcé lorsqu'on l'a

débarrassé, au moyen d'eau, partiellement ou complètement, des impuretés provenant de sa préparation. Il peut arriver qu'un zéolite humide lavé ait une si forte tendance à la thixotropie que le seul fait de supprimer le vide à l'entonnoir-  
5 filtre après le lavage suffise à le fluidifier. Par conséquent, il est très difficile en pratique d'éliminer le zéolite complètement du tissu filtrant.

Il fallait donc mettre au point un procédé de traitement de zéolites, en particulier de zéolites en fines  
10 particules, qui n'ait pas ces inconvénients.

Or, la Demanderesse a trouvé un procédé pour séparer des cristaux de zéolites, par filtration, de la liqueur-mère obtenue lors de la synthèse hydrothermique, procédé  
15 caractérisé en ce qu'on filtre la bouillie cristalline essentiellement constituée de zéolite et on lave le tourteau de filtration avec une lessive aqueuse de soude caustique d'une concentration de 0,05 à 2 % en poids. D'après ce procédé on peut laver avec de grandes quantités de liquide de lavage sans qu'il se produise une liquéfaction du tourteau de filtration.

On peut faire varier la concentration de la lessive de soude dans des intervalles étendus. Il convient  
20 cependant de la choisir aussi basse que possible pour éviter une contamination trop grande du filtrat, par de l'hydroxyde de sodium. On préfère des lessives de soude d'une teneur en NaOH de 0,06 à 1,6, de préférence de 0,2 à 1,0 % en poids. Lorsqu'on  
25 utilise des lessives de soude de cette concentration, on peut traiter le tourteau de filtration par des quantités de liquide de lavage suffisamment grandes sans qu'il se produise le phénomène de thixotropie.

Le procédé de l'invention convient particulièrement bien pour la filtration de zéolites de la forme sodique  
30 ainsi que de zéolites du type A.

La liquéfaction (fluidification) du tourteau de filtration s'observe en particulier dans le cas de zéolites  
35 en fines particules. Par matières en fines particules on entend celles dans lesquelles au moins 50 % en poids des particules sont inférieures à 10  $\mu$ m. Le phénomène de liquéfaction est

particulièrement prononcé chez les zéolites dont au moins 50 % des particules sont inférieures à 4  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs se rapportent à la répartition granulométrique des particules de zéolite en suspension ou présentes dans le tourteau de filtration humide.

5 Il est bon de déterminer la concentration optimale de la lessive par des essais préliminaires. Cette concentration doit être d'autant plus élevée que les particules du zéolite à filtrer sont plus fines. Si la teneur du liquide de lavage en hydroxyde de métal alcalin est trop basse et qu'on utilise  
10 des quantités de liquide de lavage suffisamment grandes, il peut se produire une liquéfaction du tourteau de filtration.

La Demanderesse a en outre trouvé que l'on peut éviter la liquéfaction du tourteau de filtration si l'on utilise de l'eau pure en tant que liquide de lavage. Mais dans  
15 ce cas, si l'on veut éviter une liquéfaction, on ne peut utiliser que de très petites quantités d'eau de lavage, qui ne suffisent généralement plus pour éliminer les impuretés de la liqueur-mère du tourteau de filtration. Il est cependant parfaitement possible de laver le tourteau de filtration d'abord avec de  
20 l'eau, puis avec une lessive de soude diluée, conformément à l'invention.

L'effet de la lessive de soude est particulièrement surprenant car d'autres composés en la même concentration, tels que l'hydroxyde d'ammonium, le carbonate de sodium,  
25 l'aluminate de sodium et le sulfate de sodium, se sont avérés inefficaces.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

#### Exemple 1

30 Sur un filtre à main à une couche, d'une superficie filtrante de 0,01 m<sup>2</sup>, on verse 500 ml d'une suspension du zéolite A dans de la liqueur-mère et onessore. Puis on lave avec 25 ml d'eau distillée. Il se forme un tourteau de filtration solide qui ne change pas de consistance, même après qu'on a supprimé le vide. On répète l'essai en utilisant une quantité  
35 d'eau de lavage de 50 ml. Lorsqu'on aère, le tourteau de filtration se liquéfie.

La grandeur moyenne des particules des cristaux de zéolite dans la suspension est de 2,3  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire que 50 % en poids des particules sont inférieures à 2,3  $\mu\text{m}$ .

Exemple 2

En opérant comme à l'exemple 1, on filtre une suspension de zéolite A d'une grandeur moyenne des particules de 5,8  $\mu\text{m}$ . On verse sur le filtre une quantité de la suspension telle qu'il y ait sur le filtre la même quantité de matières solides que dans l'exemple 1. On peut laver avec 50 ml d'eau distillée sans qu'il se produise une liquéfaction du tourteau de filtration. Cette dernière ne s'observe que lorsqu'on augmente la quantité d'eau de lavage à 75 ml.

Exemple 3

On effectue des essais de filtration en utilisant des suspensions de zéolite identiques à celles des exemples 1 et 2, à cette exception près qu'on utilise une solution aqueuse de NaOH en tant que liquide de lavage.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Granularité moyenne du zéolite	Liquide de lavage		Etat du tourteau de filtration après suppression du vide
	Teneur en NaOH	quantité	
2,3 $\mu\text{m}$	0,5% en poids	100 ml 200 ml 300 ml	solide état limite solide/ liquide liquide
2,3 $\mu\text{m}$	0,75% en poids	100 ml 200 ml 300 ml	solide " "
5,8 $\mu\text{m}$	0,5% en poids	100 ml 300 ml	solide "

Exemple 4

On met en jeu une suspension de zéolite analogue à celle de l'exemple 1. On sépare les cristaux de zéolite de la liqueur-mère sur un filtre à bande d'une superficie filtrante de  $0,8 \text{ m}^2$ . On lave sur le filtre avec une lessive de soude à 0,75 % en poids que l'on utilise en une quantité de 140 ml par 500 ml de suspension mise en jeu. Le tourteau de filtration reste solide et peut être retiré du tissu filtrant au moyen du dispositif de déchargement couramment utilisé. Si on lave avec la même quantité d'eau distillée, le produit filtré se liquéfie avant d'arriver à l'emplacement de déchargement.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé pour séparer des cristaux de zéolites, par filtration, de la liqueur-mère obtenue lors de la synthèse hydrothermique, procédé caractérisé en ce qu'on filtre la bouillie cristalline essentiellement constituée de zéolite et on lave le tourteau de filtration avec une lessive de soude caustique d'une concentration de 0,05 à 2 % en poids.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme solution de lavage aqueuse, une lessive de soude d'une teneur en NaOH de 0,2 à 1,0 % en poids.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on filtre des zéolites de la forme sodique et on lave le tourteau de filtration.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on filtre un zéolite du type A et on lave le tourteau de filtration.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le zéolite à filtrer, au moins 50 % en poids des particules sont inférieures à 10  $\mu\text{m}$ .

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, dans le zéolite à filtrer, au moins 50 % en poids des particules sont inférieures à 4  $\mu\text{m}$ .

De Gregori, Antonella  
Ing. Barzano & Zanardo Milano S.p.A.  
Via Borgonuovo 10  
20121 Milanò  
ITALIE

Date: 27/12/2002